

bindungen in guter Übereinstimmung mit der Erfahrung interpolieren lassen.

Die in solchen Molekeln vorliegende Resonanz bewirkt, daß deren Energieinhalt geringer ist, als er sich additiv aus den einzelnen Bindungsenergien irgendeiner der beteiligten Valenzformeln ergibt. Die Differenz zwischen dem für die stabilste dieser Formeln berechneten und dem tatsächlichen Energieinhalt wird als Resonanzenergie bezeichnet. Diese Resonanzenergie läßt sich für die aromatischen Kohlenwasserstoffmolekeln in befriedigender Übereinstimmung mit der Erfahrung berechnen. Bei komplizierten Molekeln ist sie wenigstens in ihrer ungefähren Größe abzuschätzen. Die Resonanzenergie ist die Ursache der besonderen Stabilität aromatischer Verbindungen, z. B. auch der freien aromatischen Radikale. Sie ist ferner die Ursache der anomalen Aciditäten bzw. Basizitäten der aromatischen Säuren und Basen. Auch bei den nicht aroma-

tischen Säuren ist die Größe der Acidität durch Resonanz wesentlich bestimmt.

Die Methoden der quantenmechanischen Valenztheorie lassen sich außer auf den Grundzustand auch auf die angeregten Elektronenzustände der Molekeln anwenden. Es ist auf diese Weise gelungen, die Zusammenhänge zwischen Lichtabsorption und chemischer Konstitution zu verstehen und so unter anderem auch eine physikalische Theorie der organischen Farbstoffe zu entwickeln.

Der Hinweis auf diesen Teil der Anwendungen der im Laufe der letzten Jahre entwickelten quantenmechanischen Valenztheorie soll hier genügen. Obwohl sie von einem großen Teil gerade der deutschen Chemiker mit einer gewissen Zurückhaltung aufgenommen worden ist, scheint sie zunehmendes Interesse zu finden. Auch ihre Entwicklung beruht letzten Endes auf der Planckschen Entdeckung.

Eingeg. am 10. Juni 1948. [A 129]

Quantentheorie und Photochemie

Von Prof. Dr. W. GROTH, Hamburg, Institut für physikalische Chemie

Die Photochemie, die Lehre von den unter der Wirkung des Lichtes verlaufenden chemischen Reaktionen, gehört zu den Arbeitsgebieten, in denen durch das Eingreifen der Quantentheorie nicht nur ein qualitativer, sondern ein grundsätzlicher Wandel geschaffen wurde: in eine mehr beschreibende und präparativ-chemische Wissenschaft wurden im Laufe weniger Jahre die exakten und physikalisch-quantitativen Begriffe und Formulierungen der Quantenphysik eingeführt.

Es gab bereits vor der Aufstellung der Quantenhypothese eine Reihe allgemeiner Gesetzmäßigkeiten für photochemische Reaktionen; dazu gehören die Gesetze von Grotthuss (1817): Lichtabsorption kann in vielen Fällen die Ursache chemischer Reaktionen sein; Draper (1848): keine photochemische Reaktion ist ohne Lichtabsorption möglich; von Bunsen und Roscoe (1857): der photochemische Umsatz hängt nur vom Produkt Lichtintensität \times Belichtungszeit ab; schließlich die Erkenntnis Vogels (1873), daß photographische Platten durch organische Farbstoffe für langwelliges Licht sensibilisiert werden können mit der Folgerung, daß die Lichtabsorption nicht notwendigerweise in den chemisch reagierenden Stoffen erfolgen muß. Aber neben den Vorgängen in der physikalisch wichtigen photographischen Platte galt die photochemische Forschung bis zum Beginn dieses Jahrhunderts im wesentlichen chemisch ausgerichteten Problemen: präparativen Fragen, den Gleichgewichten, Temperaturkoeffizienten und der Ordnungszahl chemischer Reaktionen, wobei die wichtigsten Ergebnisse waren, daß die Temperaturkoeffizienten photochemischer Vorgänge nahezu 1 sind, und daß das allgemeine Massenwirkungsgesetz in vielen Fällen seine Gültigkeit verliert.

Daß Planck nicht selbst die spezielle Frage der Anwendung quantentheoretischer Folgerungen auf photochemische Probleme aufgegriffen, sondern sie jüngeren Forschern überlassen hat, ist in seiner wunderbaren, stets das Grundlegende umfassenden wissenschaftlichen Haltung begründet, über die er in seinem Aufsatz: Zur Geschichte der Auffindung des physikalischen Wirkungsquantums schreibt:

Was mich in der Physik von jeher vor allem interessierte, waren die großen allgemeinen Gesetze, die für sämtliche Naturvorgänge Bedeutung besitzen, unabhängig von den Eigenschaften der an den Vorgängen beteiligten Körper und von den Vorstellungen, die man sich über ihre Struktur bildet.

Bereits im Jahre 1905 erweiterte Einstein die Plancksche Hypothese auf die Absorption, speziell die Ionisation von Atomen; er nahm an, daß bei der Ionisierung eines Gases je ein Lichtquant mit der Energie $h\nu$ zur Ionisation je eines Atoms verwendet wird. 1908 wandte Stark die Quantentheorie direkt auf photochemische Vorgänge an, allerdings — wie Bodenstein in seinem die geschichtliche Entwicklung der Photochemie ungemein anschaulich darstellenden Vortrag: 'Hundert Jahre Photochemie des Chlorknallgases' ausführt — in einer etwas weniger bestimmten Form: Stark

sprach von einem oder einigen Quanten, die bei Absorptionsprozessen wirksam werden können; die Absorption mehrerer Quanten durch eine Molekel erfolgt, wie man jetzt weiß, nur in sehr seltenen Fällen. Das Wesen einer photochemischen Reaktion beschrieb Stark bereits in dieser Arbeit in folgender, auch heute noch gültigen äußerst klaren Form:

Nach dem Vorstehenden setzt sich eine direkte photochemische Reaktion im allgemeinen Fall aus einer primären, durch die Lichtabsorption bewirkten Reaktion und aus sekundären, vom Licht nicht beeinflussten Reaktionen zusammen. Die Aufgabe der experimentellen Analyse ist es, in dem meist komplizierten Einzelfall die zwei Reaktionen zu trennen. Diese sekundären Reaktionen bei photochemischen Prozessen können ebenso mannigfaltiger Natur sein, wie die chemischen Reaktionen im Dunkeln überhaupt.

1912 — zu einer Zeit, als Einstein das photochemische Äquivalenzgesetz bereits als selbstverständliche Folgerung der Quantenhypothese betrachtete — leitete er es aus einfachen Annahmen über den photochemischen Primärprozeß auf thermodynamischem Wege ab. Mit diesem Gesetz war eine Beziehung zwischen der Energie des absorbierten Lichtes und dem chemischen Umsatz gefunden worden, die analog dem Faradayschen Gesetz für die Beziehung zwischen Elektrizitätsmenge und umgesetzter Stoffmenge für elektrochemische Vorgänge auch für photochemische Reaktionen quantitative Aussagen ermöglichte. Jedes absorbierte Lichtquant $h\nu$ bewirkt nach dem Einsteinschen Gesetz eine photochemische Elementarreaktion; dieses Gesetz ist stets erfüllt, wenn auch — falls verwickelte Sekundärreaktionen auftreten — keineswegs immer eine strenge Äquivalenz zwischen der absorbierten Lichtmenge und der von ihr hervorgerufenen chemischen Wirkung besteht. Obgleich also kein gesetzmäßiger Zusammenhang zwischen absorbiertener Energie und der Menge der Reaktionsprodukte besteht, gibt die Hypothese Einsteins eine Möglichkeit, die photochemischen Primär- und Sekundärreaktionen zu deuten. Damals gab es noch keine gesicherte Kenntnis über die Art, wie die Energie des absorbierten Quants aufgenommen und wieder abgegeben wird. Zwei Auffassungen standen sich gegenüber. Unter dem Einfluß der Erfolge der Bohrschen Theorie der Spektren und der experimentellen Ergebnisse der Franckschen Schule nahm eine Gruppe von Forschern (Stern und Volmer, Franck) an, daß die photochemische Primärreaktion nicht in einer Dissoziation der absorbierenden Molekel, sondern in einer optischen Anregung des bestrahlten Atoms oder der Molekel bestehe — eine Auffassung, die durch zahlreiche Fluoreszenzversuche nahegelegt wurde, und welche die Ergebnisse vieler damals bekannter photochemischer Untersuchungen zu erklären vermochte. Erst als nach 1920 die Atomphysik die theoretischen Grundlagen für das tiefere Verständnis des photochemischen Primärprozesses schuf, indem sie die feineren Züge der Absorptionsspektren der Molekeln aufklärte, gewann die zweite Auffassung (Warburg, Nernst) die Oberhand, nach der in den meisten Fällen eine direkte

Dissoziation der absorbierenden Molekel in freie Atome bzw. Radikale stattfindet. Von großer Bedeutung für diese Entwicklung wurde eine Untersuchung *Francks* (1925), der aus der Bandenkonvergenzstelle des Jod-Dampfs die Dissoziationswärme der Jodmolekel berechnen und gleichzeitig das nach kürzeren Wellenlängen anschließende Kontinuum als ein Absorptionsgebiet der Molekel deuten konnte, in dem ein Zerfall in zwei normale bzw. angeregte Atome erfolgt. Dieser Vorgang ist inzwischen an fast allen zweiatomigen Molekeln nachgewiesen worden.

Auch die sogenannten Prädissoziationsbanden (*Henri*), verwaschene Absorptionsbanden, die bei Resonanz zwischen einem angeregten Molekelzustand und einem Kontinuum auftreten können, und deren Deutung *Bonhoeffer* und *Farkas* einerseits, *Kronig* andererseits gelang und von *Herzberg*, *Franck* und *Sponer* u. A. erweitert wurde, führen zu einer unmittelbaren Dissoziation der Molekeln. Die Lebensdauer des angeregten Molekelzustandes liegt in der Größenordnung von 10^{-12} sec, so daß er für chemische Reaktionen ohne Bedeutung ist. Ebenso wie im kontinuierlichen Absorptionsgebiet verschwinden auch im Prädissoziationsspektrum die Fluoreszenzerscheinungen; in vielen Fällen ist die Fluoreszenzauslöschung wegen ihrer großen Empfindlichkeit ein viel sicherer Nachweis für das Auftreten von Prädissoziationen als die Linienverbreiterung.

Es scheint, daß — von sensibilisierten Reaktionen abgesehen — die Lichtabsorption in scharfen Linien, die zu angeregten Gebilden führt, photochemisch nur in wenigen Grenzfällen eine Rolle spielt; die angeregte Molekel wird zudem während ihrer Lebensdauer von etwa 10^{-8} sec (nur bei metastabilen Zuständen kann die Lebensdauer um einige Größenordnungen länger sein) ihre Anregungsenergie in den meisten Fällen durch Stoß 2. Art auf eine andere Molekel übertragen und diese zur Dissoziation veranlassen, so daß die photochemischen Primärreaktionen nahezu immer zu freien Atomen bzw. Radikalen im normalen oder angeregten Zustand führen.

Als *Winter* 1912 das photochemische Äquivalentgesetz auf einige damals bekannte photochemische Reaktionen anwandte, ergab sich, daß es zwar bei einigen mit großer Annäherung erfüllt ist, bei anderen aber keineswegs; bei diesen wurde weniger oder sehr viel mehr als eine Molekel pro absorbiertes Quant umgesetzt. Die erste experimentelle Untersuchung, bei der die für eine Prüfung des Äquivalentgesetzes erforderlichen Bedingungen: quantitative Bestimmung der absorbierten monochromatischen Strahlung und der umgesetzten Stoffmenge, erfüllt wurden, war die photochemische Ozon-Bildung aus molekularem Sauerstoff im ultravioletten Licht (*Warburg* 1912), nachdem noch ein Jahr vorher der gleiche Autor die Deutung seiner experimentellen Befunde bei der photochemischen Ammoniak-Zersetzung mit Hilfe der neuen physikalischen Erkenntnisse abgelehnt hatte. Für die Ozon-Bildung fand *Warburg* die Quantenausbeute 3, bezogen auf verschwindende Sauerstoffmolekeln, allerdings nur in bestimmten Wellenlängenbereichen und bei bestimmten Drucken. Der Wert 3 für die Quantenausbeute ergibt sich aus der primären Aufspaltung einer Sauerstoffmolekel in zwei Sauerstoffatome, die sich im Dreierstoß an je eine weitere Sauerstoffmolekel zu Ozon anlagern. Zur Erklärung der abweichenden Ergebnisse unter anderen Versuchsbedingungen mußten Annahmen herangezogen werden, für die eindeutige experimentelle Beweise noch fehlten. Immerhin waren das Äquivalentgesetz, der primäre Zerfall einer Molekel in Atome und die anschließenden Sekundärreaktionen zum ersten Mal quantitativ bestätigt worden.

Noch eindeutigere Ergebnisse erbrachten die folgenden Arbeiten *Warburgs* über den photochemischen Bromwasserstoff- und Jodwasserstoff-Zerfall; hier fand er unter breiter Variation der Versuchsbedingungen stets die Quantenausbeute 2. Als Primärprozeß nahm *Warburg* den Zerfall einer Halogenwasserstoffmolekel in ein Halogenatom und ein Wasserstoffatom an, und er konnte zeigen, daß als Sekundärreaktion nur ein Umsatz des freien Wasserstoffatoms mit einer Halogenwasserstoffmolekel zu einer Wasserstoffmolekel und einem freien Halogenatom möglich ist. Durch ein Lichtquant werden also in Summe zwei Halogenwasserstoffmolekeln zum Verschwinden gebracht; für die Ha-

logenatome besteht nur die Möglichkeit zu einer Abreaktion untereinander.

Sowohl die Ozon-Bildung und -Zersetzung als auch die Zersetzung der Halogenwasserstoffe gehören zu den vollkommen geklärten Photoreaktionen; die am meisten untersuchte photochemische Reaktion in Gasphase ist aber die Vereinigung von Chlor und Wasserstoff zu Chlorwasserstoff, eine Reaktion, die dem Äquivalentgesetz lange Zeit zu widersprechen schien, da die Zahl der durch ein absorbiertes Quant umgesetzten Molekeln bis zu einigen Millionen betragen kann. *Bodenstein*, dessen Schule wir zahlreiche, über einen Zeitraum von fast 40 Jahren sich erstreckende und schließlich das Problem vollständig aufklärende Arbeiten verdanken, erkannte, daß diese ungewöhnlich große Quantenausbeute auf einer Kettenreaktion (*Christiansen*) beruhen muß, der *Nernst* bereits im Jahre 1916 eine Form gab, die auch jetzt noch die experimentellen Tatsachen am besten beschreibt. Der Primärprozeß besteht im kontinuierlichen Absorptionsgebiet in einer Dissoziation der Chlormolekel; an die primäre Dissoziation schließt sich eine Reaktion der entstandenen Chloratome mit den Wasserstoffmolekeln zu Chlorwasserstoff und freien Wasserstoffatomen an, die ihrerseits mit den Chlormolekeln zu Chlorwasserstoff und freien Chloratomen reagieren. Ein Abbruch dieser zweigliedrigen Kette ist nur durch Abreaktion der freien Atome mit Verunreinigungen möglich, die deshalb für die Kinetik der Chlorwasserstoff-Bildung von großem Einfluß sind, oder durch ihre Diffusion bzw. Konvektion an die Gefäßwände mit anschließender Adsorption, Rekombination oder Abreaktion mit dort adsorbierten Verunreinigungen.

Inzwischen ist die Kinetik zahlreicher komplizierter Photoreaktionen vom Sichtbaren bis zum äußersten Ultraviolett untersucht und das Auftreten von freien Atomen und Radikalen direkt experimentell nachgewiesen worden. Einen großen Fortschritt bedeutete es, daß die Eigenschaften freier Atome und Radikale durch neuartige Methoden der Reaktionskinetik auch in normalen thermischen Reaktionen untersucht und Vergleiche mit den bei photochemischen Reaktionen auftretenden angestellt werden konnten. Es konnten so Einblicke in das Wesen elementarer chemischer Prozesse gewonnen werden, die auf keine andere Weise erreicht werden können.

Als Beispiel sei die scheinbar so einfache photochemische und thermische Bildung von Wasser und Wasserstoffperoxyd aus Wasserstoffmolekeln und freien Sauerstoffatomen angeführt, eine Reaktion, die der Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen und nunmehr in ihren Einzelzügen geklärt worden ist. Schon aus Versuchen mit freien Sauerstoffatomen, die in der Glimmentladung hergestellt worden waren, hatte sich ergeben, daß sie — entgegen den Erwartungen — verhältnismäßig reaktions-träge Gebilde sind; diese Tatsache wurde in photochemischen Versuchen erhärtet, bei denen nur so geringe Sauerstoff-Konzentrationen verwendet wurden, daß eine Vermeidung der in früheren Versuchen störenden Ozon-Bildung aus O-Atomen und O₂-Molekeln erwartet werden konnte. Aber trotz der sehr geringen Sauerstoff-Konzentrationen ließen die Versuchsergebnisse keine andere Deutung zu, als daß auch unter diesen Bedingungen die primär gebildeten Sauerstoffatome nicht die Zusatzgase angreifen, sondern im Dreierstoß mit Sauerstoffmolekeln zu Ozon abreaktieren. Das Ozon entsteht in einem durch den größten Teil der freiwerdenden Bindungsenergie stark angeregten Zustand und reagiert dann mit den Zusatzgasen — Wasserstoff, auch Kohlenoxyd und Methan wurden verwendet — ab. Diese Annahme wurde durch thermische Reaktionen gestützt, bei denen das Ozon zu thermischen Schwingungen angeregt war, und sie erlaubt nunmehr eine Deutung aller früheren Versuchsergebnisse.

Die Quantentheorie hat so nicht nur dazu beigetragen, dem Studium der photochemischen Primärreaktionen eine sichere und quantitative Grundlage zu geben, sondern sie hat darüber hinaus der Photochemie Folgerungen reaktionskinetischer Art ermöglicht, die auch für die allgemeine Chemie von überragender Wichtigkeit geworden sind; dazu gehört vor allem die Erkenntnis, daß auch bei den gewöhnlichen thermischen Reaktionen Kettenreaktionen sehr verbreitet sind und zu hohen Umsätzen führen können.

Eingeg. am 3. Juni 1948 [A 128]